



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDG. AMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM
PATENTSCHRIFT



Veröffentlicht am 16. Juni 1942

Gesuch eingereicht: 19. März 1940, 18¼ Uhr. — Patent eingetragen: 31. März 1942.
(Priorität: Deutsches Reich, 29. März 1939.)

HAUPTPATENT

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt a. M.
(Deutsches Reich).

Verfahren zur Herstellung von Alkoholen der Acetylenreihe.

Es ist bereits bekannt, Alkohole der Acetylenreihe durch Umsetzen von Acetylen mit Aldehyden oder Ketonen in flüssiger Phase in Gegenwart von Schwermetallen der ersten beiden Gruppen des periodischen Systems oder deren Verbindungen, vorzugsweise der Acetylenverbindungen, herzustellen.

Es wurde nun gefunden, daß man Alkohole der Acetylenreihe durch Umsetzen von Acetylen mit Aldehyden oder Ketonen besonders leicht erhalten kann, wenn man die flüssigen oder gelösten Aldehyde oder Ketone mit überschüssigem Acetylen als Kreislaufgas durch Räume fließen läßt, die mit Schwermetallen der 1. oder 2. Gruppe des periodischen Systems oder deren Verbindungen, vorzugsweise den Acetylenverbindungen, beschickt sind, und aus dem den Umsetzungsraum verlassenden Acetylen die in ihm enthaltenen Dämpfe entfernt und es erneut in den Umsetzungsraum zurückführt.

Die Herstellung von Alkoholen der Acetylenreihe nach der Erfindung kann kontinuier-

lich oder diskontinuierlich in verschiedener Weise erfolgen. Das Acetylen kann von unten in einen Turm eingeleitet werden, der mit dem in fließender Bewegung gehaltenen flüssigen oder gelösten Aldehyd oder Keton gefüllt ist. Der Katalysator befindet sich dabei beispielsweise als Pulver in der Lösung oder er ist in Form von Stücken oder auf Trägern aufgetragen im Turm fest angeordnet. Beim Rieselverfahren läßt man zum Beispiel einen Aldehyd oder ein Keton oder eine Lösung eines Aldehyds oder Ketons in einem die Umsetzung nicht störenden Lösungsmittel, zum Beispiel eine wäßrige Formaldehydlösung, bei erhöhter Temperatur, zum Beispiel 60 bis 110°, über einen fest angeordneten Schwermetallacetylidkatalysator rieseln. Beispielsweise ist eine auf Kieselsäuregel oder einem andern inerten Träger, zum Beispiel Aluminiumoxyd, Fullererde, Aluminiumsilikat, Aktivkohle oder Koks, niedergeschlagene Kupferverbindung, die sich im Laufe der Umsetzung in Acetylenkupfer ver-

wandelt, als Katalysator geeignet. Die Menge des Kupferkatalysators kann stark variieren. Das Acetylen wird im Kreislauf im Gleichstrom oder im Gegenstrom zu dem Aldehyd oder Keton oder deren Lösung durch den Katalysatorraum, gegebenenfalls an mehreren Stellen, gepumpt, wobei die Acetylenmenge so bemessen wird, daß stets noch unverbrauchtes Acetylen den Umsetzungsraum verläßt. Man kann unter Druck, zum Beispiel 2 bis 20 Atmosphären, arbeiten und auch an Stelle von reinem Acetylen verdünntes Acetylen beliebiger Herkunft, zum Beispiel mit Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd, Methan oder Wasserdampf verdünntes Acetylen verwenden.

Die durch die stark exotherme Umsetzung entstehende Wärme bewirkt meist eine teilweise Verdampfung des Aldehyds oder Ketons oder des zum Lösen des Aldehyds oder Ketons verwendeten Lösungsmittels. Dieser Dampf, dessen Menge von dem Partialdruck bei der Umsetzungstemperatur abhängt, verläßt dann zusammen mit dem nicht umgesetzten Acetylen den Umsetzungsraum.

Erfindungsgemäß werden aus dem den Umsetzungsraum verlassenden Acetylen die in ihm enthaltenen Dämpfe entfernt, zum Beispiel indem man das Acetylen abkühlt, so daß die mitgeführten Dämpfe kondensiert und vom Acetylen abgetrennt werden. Das Acetylen führt man dann in das Umsetzungsgefäß zurück.

Dadurch, daß man das Acetylen im Kreislauf führt und nach dem Verlassen des Umsetzungsgefäßes vor dem Zurückführen durch Abkühlen von den mitgeführten Dämpfen befreit, gelingt es, selbst bei großen Durchsätzen die Temperatur im Umsetzungsgefäß so zu regeln, daß man auch Gefäße mit sehr großem Durchmesser verwenden kann. Es kann so verhindert werden, daß durch starke Wärmebildung während der Umsetzung in der Mitte des Umsetzungsraumes, wo eine äußere Kühlung nicht oder nur schwer möglich ist, infolge von Überhitzungen eine Zersetzung des Katalysators erfolgt, die ihrerseits den Umsatz ungünstig beeinflussen

würde. Der Verdampfungsgrad und die Temperatur im Umsetzungsraum hängen von der Menge des zirkulierenden Acetylens ab. Lösungsmittel, Druck und Durchsatzgeschwindigkeit des Acetylens werden zweckmäßig so gewählt, daß die Temperatur des Katalysators oder der Katalysatorumgebung 160° nicht wesentlich überschreitet, zweckmäßig bleibt man innerhalb des Bereiches von 90 bis 140° .

Für die Herstellung geeigneter Katalysatoren, und bezüglich geeigneten Ausgangsstoffen, Lösungsmitteln usw., wird auf das Patent Nr. 209635 verwiesen. Die Umsetzung sei nachstehend am Beispiel der Herstellung von Butin-2-diol-1,4 aus Acetylen und Formaldehyd nach dem Rieselfverfahren näher erläutert; die Erfindung ist indessen nicht auf dieses Beispiel beschränkt, vielmehr können auch andere aliphatische Aldehyde, zum Beispiel Acetaldehyd oder Crotonaldehyd, araliphatische oder aromatische Aldehyde sowie Ketone der aliphatischen und hydroaromatischen Reihe oder auch araliphatische Ketone als Ausgangsstoffe dienen.

Je nach den Umsetzungsbedingungen, der Art der Ausgangsstoffe und des Katalysators erhält man ein- oder zweiwertige Alkohole der Acetylenreihe. Aus Acetylen und Formaldehyd können so entweder Propargylalkohol oder Butin-2-diol-1,4 bzw. deren Gemische entstehen. Solche Mischungen lassen sich leicht trennen und man kann die einwertigen Alkohole der Acetylenreihe, zum Beispiel den Propargylalkohol, erneut in das Umsetzungsgefäß zurückgeben, in dem er ganz oder zum Teil in den zweiwertigen Alkohol übergeht. Hat der einwertige Alkohol einen niedrigen Siedepunkt, so kann er ganz oder zum Teil durch das Acetylenkreislaufgas herausgenommen werden, aus dem er zusammen mit Lösungsmittel und Ausgangsstoff durch Kondensation abgeschieden werden kann.

Beispiel:

Ein senkrecht angeordnetes, druckfestes Edelstahlrohr von 400 mm lichter Weite und 12000 mm Länge wird mit 1400 Liter Kie-

selsäuregel, auf das Kupferoxyd niedergeschlagen ist, beschickt. Die Herstellung dieses Katalysators erfolgt durch zweimaliges Tränken des Kieselsäuregels mit einer gesättigten Lösung von basischem Kupfercarbonat in konzentriertem, wäßrigem Ammoniak, Trocknen und Erhitzen der Körner auf 400°. Durch das Rohr läßt man in der Stunde 650 kg 30%ige, auf 50 bis 60° vorgewärmte wäßrige Formaldehydlösung rieseln, gleichzeitig leitet man in der Stunde 300 cm³ Acetylen (gemessen bei 0° und 760 mm) von oben ein. Der Druck im Rohr beträgt 6 Atmosphären. Das Acetylen wird im Kreislauf umgepumpt und das durch die Reaktion verbrauchte Acetylen laufend ersetzt. Nach kurzer Zeit stellt sich in der Hauptreaktionszone des Turmes eine Temperatur von 110 bis 120° ein. Das den Turm verlassende Acetylen wird über ein Druckgefäß, wo sich die Butin-2-diol-1,4-Lösung abscheidet, in einem Kühler auf 40° abgekühlt. Im Abscheider am Kühler fallen stündlich etwa 120 kg Wasser an, die etwas Propargylalkohol und Methanol enthalten. Aus der Butin-2-diol-1,4-Lösung kann das reine Butin-2-diol-1,4, zum Beispiel durch Verdampfen des Wassers, isoliert werden. Die Ausbeute beträgt 96%, berechnet auf den eingesetzten Formaldehyd.

In der beigelegten Zeichnung ist eine beispielsweise für die Umsetzung geeignete Vorrichtung schematisch wiedergegeben.

Aus dem Vorratsgefäß *J* wird die wäßrige Formaldehydlösung durch eine Pumpe *K* in den Turm *A* gebracht. Gleichzeitig tritt von oben Acetylen ein. Das untere Ende des Turmes ist mit dem Abscheider *B* verbunden. Flüssigkeit und Gas werden dort getrennt. Durch das Rohr *C* wird die wäßrige Butindiollösung abgezogen, während die gasförmigen Stoffe durch das Rohr *D* in den Kühler

E geleitet werden. Im Gefäß *F* werden Wasser, Methanol und Propargylalkohol aufgefangen. Das Acetylen wird zum Umlaufkompressor *G* geleitet und durch diesen wieder dem Reaktionsturm zugeführt. Durch den Kompressor *H* wird frisches Acetylen, entsprechend der bei der Reaktion verbrauchten Menge, in den Kreislauf eingepreßt.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung von Alkoholen der Acetylenreihe durch Umsetzen von Acetylen mit Aldehyden oder Ketonen in der flüssigen Phase in Gegenwart eines Schwermetalles aus einer der ersten beiden Gruppen des periodischen Systems oder deren Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Ausgangsstoffe mit überschüssigem Acetylen als Kreislaufgas durch Räume fließen läßt, die mit dem Katalysator beschickt sind, aus dem den Umsetzungsraum verlassenden Acetylen die in ihm enthaltenen Dämpfe entfernt und es erneut in den Umsetzungsraum zurückführt.

UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Acetylenverbindung eines Schwermetalles aus einer der ersten beiden Gruppen des periodischen Systems als Katalysator verwendet.
2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man Kupferacetylid als Katalysator verwendet.
3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß man den entstandenen Alkohol der Acetylenreihe zusammen mit dem von Dämpfen befreiten Acetylen in den Umsetzungsraum zurückführt.

I. G. FARBENINDUSTRIE
AKTIENGESELLSCHAFT.
Vertreter: E. BLUM & Co., Zürich.

